

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-221113

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-30942

(22) 出願日 平成4年(1992)2月18日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 門間 憲司

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 安島 岳彦

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 記録用紙

(57) 【要約】

【目的】 電子写真用転写紙として、トナー定着性に優れ、且つ水性インクを使用するインクジェット記録用紙として、速いインク吸収性、高い印字濃度、そしてインクが滲まない、優れた記録用紙を提供することにある。

【構成】 填料に炭酸カルシウム、内添サイズ剤にカチオン性サイズ剤を含有し、ステキヒトサイズが2~15秒である原紙で、該カチオン性サイズ剤が、スチレン又はその誘導体とアクリル酸又はメタアクリル酸のエステルとの共重合体からなるもので、原紙表面に表面サイズ剤及び水溶性高分子を含有する表面サイズ液を塗布してなる記録用紙。

【効果】 電子写真用転写紙として優れたトナー定着性を示し、インクジェット記録用紙として、速いインク吸収速度、優れたドット形状及び高い印字濃度を示す記録用紙。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 填料として炭酸カルシウム、内添サイズ剤としてカチオン性サイズ剤を含有したステキヒトサイズ度2～15秒の原紙であり、該カチオン性サイズ剤が、スチレン又はその誘導体とアクリル酸又はメタアクリル酸のエステルとの共重合体からなるものであり、該原紙表面に、表面サイズ剤及び水溶性高分子からなる表面サイズ液を塗布してなることを特徴とする記録用紙。

【請求項2】 原紙表面に塗布する表面サイズ剤の塗布量が、0.005～0.05g/m<sup>2</sup>、水溶性高分子の塗布量が、0.5～3.0g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1記載の記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明上の利用分野】本発明は、記録用紙に関するものである。特に、水性インクを用いるインクジェットプリンター用としては、優れたドット形状、高い印字濃度、そして速やかなインク吸収性を示し、電子写真用転写紙としては、トナー定着性、転写性、作業性に優れた記録用紙に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、白色度や不透明度の改良、紙の保存性向上などを目的として、電子写真用転写紙等を炭酸カルシウムの使用により中性域で製造する場合が増大している。

【0003】中性域で紙を製造する際には、酸性雰囲気、且つ硫酸バンドの存在下で性能を発揮するロジンサイズ剤が使用できないため、代わりに中性サイズ剤が使用される。

【0004】ここで、中性サイズ剤としては、取扱いの容易さ、或は少量の添加で優れたサイズ性が得られることからアルキルケテンダイマー（以下、AKDと略す。）の水性分散液が最も多く使用されている。

【0005】記録用紙にサイズ剤として、AKD或はアルケニルコハク酸無水物（以下、ASAと略す。）を使用した場合には、高いサイズ度を得るためにサイズ剤添加量を増加させると、紙の表面エネルギーが低下し、電子写真方式の複写機で紙に転写したトナーの定着性が悪化する傾向にある。

【0006】トナー定着性の改善策としては、AKD或はASA添加量の削減、表面サイズ液の澱粉塗布量の増加などが試みられている。

【0007】AKDやASAを使用した強サイズ紙に、インクジェットプリンターで印字した場合、ドット径が小さく、形状が真円に近くなるために解像力及び印字濃度が高くなるが、インクの吸収速度が遅いことと、ラインマーカで上書きした時の汚れが問題になり、インクジェット記録用紙としては満足できるものではない。

【0008】インクジェット記録用紙の印字品質を向上させる手段として、特開平1-165574号公報に

は、紙中に16%の灰分を含んだ原紙にスチレン-アクリル酸コポリマーを塗布し、ステキヒトサイズ度を10秒以上の紙とする方法がある。更に、特開平3-133685号公報には、解像力やインク吸収速度を上げるために、紙の表面に吸油量の大きいシリカを塗抹する方法等が従来技術としてある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】電子写真用転写紙として、優れたトナー定着性を得るために適用できる技術には、前述のようなAKDやASA添加量の削減、表面サイズ処理における澱粉の塗布量を増加する方法等がある。

【0010】上記した内添サイズ剤（AKDやASA）の添加量を削減する方法は、インクジェット記録用紙の特性から見ると、水性インクの吸収速度は速くなるが、水性インクの滲みが大きくなり解像力が低下する。

【0011】更に、内添サイズ剤（AKDやASA）の添加量を削減した場合は、水性インクが原紙層内部へ浸透し、その結果、印字濃度が低くなり、十分な印字品質は得られない。

【0012】即ち、本発明の目的は、電子写真用転写紙として使用した場合には、優れたトナー定着性、インクジェット記録用紙として使用した場合には、十分な印字品質が得られる記録用紙を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意努力した結果、填料として炭酸カルシウム、内添サイズ剤としてカチオン性サイズ剤を含有したステキヒトサイズ度2～15秒の原紙であり、該カチオン性サイズ剤が、スチレン又はその誘導体とアクリル酸又はメタアクリル酸のエステルとの共重合体からなるものであり、該原紙表面に、表面サイズ剤及び水溶性高分子からなる表面サイズ液を塗布してなり、電子写真用転写紙又はインクジェット記録用紙として必要な特性を合わせ持った記録用紙が得られることを見いだした。

【0014】インクジェット記録用紙又は電子写真用転写紙として、次の特性条件を満足する必要がある。

1. トナーの定着性。
2. 水性インクの速やかな吸収。
3. 水性インクが滲まない（真円に近いドット形状）。
4. 印字濃度が高い。
5. ラインマーカで上書きした後に汚れが無い。

【0015】トナーの定着性は、内添サイズ剤の種類と添加量に左右される。一般的に使用されているAKD或はASAを使用した場合には、添加量が多くなると、トナー定着性は悪化する傾向にある。

【0016】又、AKDやASAは、少量の添加量で高いサイズ度となり、低サイズ度でのサイズ度制御が非常に難しい。

【0017】しかし、カチオン性サイズ剤を内添サイズ

剤として使用した場合、低サイズ度での制御も比較的容易である。又、添加量が多くなっても、トナー定着性悪化の問題は発生しない。

【0018】上記2～5の特性は、基本的には紙のサイズ性と密接な関係がある。

【0019】カチオン性内添サイズ剤の添加量が少ない、例えば、ステキヒトサイズ度が2秒未満では、水性インクが滲むためにドット径は大きくなり、解像力及び印字濃度が低下する。

【0020】カチオン性内添サイズ剤の添加量が増え、  
10 原紙のサイズ性が上がるに従い、ドット径が小さくなり印字濃度は高くなる。しかし、ステキヒトサイズ度が15秒を超えるとインクの吸収速度は遅くなることから、ラインマーカーを使用した場合に、ペン書き汚れが発生する。

【0021】水性インクの吸収、しみ、並びに印字濃度をコントロールする為、酸化澱粉、PVA或は変性PVA等の水溶性高分子を表面サイズとして塗布する事が有効である。

【0022】それは、紙表面に水溶性高分子を塗布する  
20 ことにより、塗層はインク吸収層として機能し、水性インクが原紙層に吸収される速度と量をコントロールすることができる。更に、繊維間のキャピラリーに沿ってインクがしみ、ドット形状が悪くなることも防止できる。

【0023】水溶性高分子の塗布量が、 $0.5\text{ g/m}^2$ 未満では吸収層として機能しない。又、 $3.0\text{ g/m}^2$ を超えても改良は期待できない。更に、電子写真用転写紙として使用した場合に、カールが発生し、紙詰まり等のトラブルの原因となり、 $0.5\sim 3.0\text{ g/m}^2$ の塗  
30 布量が望ましい。

【0024】水溶性高分子としては、澱粉を酸化処理又は磷酸エステル化処理することで得られる変性澱粉、ポリビニルアルコール又はその誘導体の少なくとも一種を目的に応じて使用することが好ましい。

【0025】更に、水性インクの吸収速度、ドット径及びドット形状のコントロールを容易にするためには、水溶性高分子に表面サイズ剤を添加し、原紙表面に $0.005\sim 0.05\text{ g/m}^2$ 塗布することが好ましい。

【0026】表面サイズ剤の塗布量が、 $0.005\text{ g/m}^2$   
40  $\text{m}^2$ 未満では水性インクの吸収速度をコントロールできない、又、 $0.05\text{ g/m}^2$ を超えると、水性インクの吸収速度が遅くなり、ペン書き汚れが発生する。

【0027】ペン書き汚れを改良するためには、内添サイズ剤や表面サイズ剤の添加量を減らす方法もあるが、この方法ではペン書き汚れが改良されるに従って印字濃度が低下してしまう。

【0028】高い印字濃度を保ちつつ、ペン書き汚れを改良するには、浸透剤を使用する方法も有効であるが、印字濃度が低下する場合もある。

【0029】以上のように、カチオン性サイズ剤を含有した原紙のステキヒトサイズが、2～15秒である原紙に、表面サイズ剤及び水溶性高分子を塗布することにより、インクジェット記録用紙或は電子写真用紙として十分な特性を備えた記録用紙となることが判明し、本願発明を完成するに至った。

【0030】その理由としては、内添サイズ剤としてカチオン性サイズ剤を使用することにより、表面エネルギーが低下することなく、トナー定着性を悪化させないことに加えて、浸透剤、表面サイズ剤並びに水溶性高分子を含有する表面サイズ液を塗布することにより、水溶性インクの吸収速度が速くても印字濃度を高くすることが可能になり、インクジェット記録用紙としての特性が得られると考えられる。

【0031】本発明における電子写真用転写紙とは、転写型電子写真方式（ゼログラフィー）の複写機、ページプリンターを始め、この方式を応用した連続プリンター、ファクシミリ、フルカラー複写機などの記録用紙として使用されるものである。

【0032】また、本発明におけるインクジェット記録用紙とは、水溶性インクを使用したドロップオンデマンドタイプやコンティニューアスタタイプのプリンターおよびファクシミリなどに使用される記録用紙のことである。

【0033】本発明の原紙に使用されるパルプとしては、NBKP、LBKP、NBSP、LBSP、GP、TMP、故紙などが挙げられる。使用に当っては、それらを数種類目的に応じた比率で混合して用いる。

【0034】又、本発明で使用する表面サイズ剤とは、中性紙に通常使用されている、スチレン-アクリル酸、オレフィン-マレイン酸、アクリル酸、スチレン-マレイン酸等の重合体であるが、その中でもスチレン-アクリル共重合体及びスチレン-マレイン酸共重合体が効果的である。例えば、特開昭55-99909号公報、特開昭57-24363号公報などに記載されているようなスチレン及びアクリル酸の共重合体を主成分とする表面サイズ剤のことである。

【0034】本発明で使用する水溶性高分子としては、酸化澱粉、磷酸エステル化澱粉、カチオン化澱粉、自家変成澱粉及び各種変性澱粉、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、ヒドロキシセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール又はその誘導体を使用される。更に、これら水溶性高分子は、目的に応じて数種類を混合して使用することが可能である。

【0035】本発明の記録用紙には、通常抄紙工程で用いられる、染料、タルク、カオリン酸化チタン等の填料、サイズ剤、定着剤、乾燥紙力増強剤などを必要に応じて含有するものである。

【0036】本発明の表面サイズ液は、原紙表面に、  
50 サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレードコータ

一、ブレードメタリングサイズプレス、ベルババコーター、ショートドゥエルコーター等に代表されるの各種ブレード、ロッド、エアナイフ、カーテンコーターで塗布することが可能である。

#### 【0037】

【実施例】以下では、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。以下における部、%はすべて重量によるものである。又、塗抹量を示す値は断わりのない限り乾燥後の重量である。

【0038】最初に、スチレンとアクリル酸のエステルとの共重合体からなるカチオン性サイズ剤を調製した。

#### 【0039】調製例1

還流冷却器と撹り合わせ撹拌機を備えた容量300ccの4つ口コルベンに、スチレンを13.9g、2-エチルヘキシルアクリレート6.1g、アクリルアミドを11.8g、1,4-ジオキサンを6.2cc仕込み、重合触媒としてアゾイソプロピロニトリル320cc添加し、窒素気流中70℃の温度条件下で6時間重合を行なった。重合終了後、更に、1,4-ジオキサンを50cc、ジメチルアミン40%水溶液を19.1cc、ホルマリン37%水溶液を20.7cc添加し、70℃の温度で5時間反応させる。反応終了後の樹脂濃度は、19.2%であった。この樹脂液50gを100ccのピーカーに採取し、氷冷、撹拌下にジメチル硫酸6.3gと1,4-ジオキサン10ccの混合液を30分間滴下し、さらに30分撹拌を続ける。その後、酢酸3ccを添加して中和し、透明な溶解液を得た。

#### 【0040】実施例1

PFIミルで、ろ水度380ml c. s. f. まで叩解したLBKPと450ml c. s. f. まで叩解したNBKPを、重量比で7:3の割合に混合したパルプ100部に対して、軽質炭酸カルシウム(TP121、奥多摩工業社製)を7部、調製例1のカチオン性サイズ剤を固型分として0.3部、両性でんぶん(ケイト3210、王子ナショナル社製)を0.8部添加し、坪量64g/m<sup>2</sup>の手すきシートを作製した。なお、シートの乾燥条件は、90℃の温度で5分間とした。その後、これらのシートにサイズプレスで酸化澱粉と一緒にスチレンアクリル系表面サイズ剤(商品名KN500、播磨化成社製)の塗布量が0.03g/m<sup>2</sup>、そして酸化澱粉(商品名MS3800、日本食品加工社製)の塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗抹し、90℃の温度で5分間乾燥した後に、マシンカレンダー処理を行って記録用紙を作成した。

#### 【0041】実施例2

実施例1で使用するカチオン性サイズ剤の添加量を、0.4部とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0042】実施例3

実施例1で使用する表面サイズ剤を、スチレン-マレイン酸系表面サイズ剤(商品名ハマコートAK600、ミサワセラミックケミカル社製)に代えた以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0043】実施例4

実施例1で使用する表面サイズ剤を、オレフィン系表面サイズ剤(商品名ポリマロン482S、荒川化学社製)に代えた以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 10 【0044】実施例5

実施例1で使用する表面サイズ剤の塗布量を、0.005g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0045】実施例6

実施例1で使用する表面サイズ剤の塗布量を、0.05g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0046】実施例7

20 実施例1で使用する水溶性高分子の塗布量を、0.5g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0047】実施例8

実施例1で使用する水溶性高分子の塗布量を、3.0g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0048】実施例9

実施例1で使用する水溶性高分子の塗布量を、4.0g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 30 【0049】実施例10

実施例1で使用する水溶性高分子の酸化澱粉を、PVA(商品名ゴーセナールT330H、日本合成社製)とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0050】比較例1

実施例1で手抄した紙を、実施例1と同様のカレンダー処理を行ない、記録用紙とした。

#### 【0051】比較例2

40 実施例1で使用するカチオン性サイズ剤を、中性サイズ剤AKD(商品名ハーコン603S)に代え、添加量を0.1部とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

#### 【0052】比較例3

実施例1で使用するカチオン性サイズ剤の添加量を、0.2部とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。ここで、原紙のステキヒトサイズ度は、1秒であった。

#### 【0053】比較例4

50 実施例1で使用するカチオン性サイズ剤の添加量を、0.5部とした以外は、実施例1と同一の方法で調製し

7

て記録用紙を得た。ここで、原紙のステキヒトサイズ度は、28秒であった。

【0054】比較例5

実施例1で使用する表面サイズ液にノナノール系浸透剤（商品名ラオールXA-60-50、ライオン社製）を添加し、浸透剤の塗布量を $0.02\text{ g/m}^2$ とした以外は、実施例1と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

【0055】比較例6

比較例5で使用する浸透剤を、ノニルフェノール系浸透剤（商品名リボノックスNC150、ライオン社製）に 10

8

代えた以外は、比較例5と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

【0056】実施例7

比較例5で使用する浸透剤を、オクチルコハク酸系浸透剤（リパール870P、ライオン社製）に代えた以外は、比較例5と同一の方法で調製して記録用紙を得た。

【0057】以上の結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	内添剤(%)		原紙の サイズ度	表面剤(%)			浸透剤 (g/m <sup>2</sup> )			水溶性高分子		トナー定着性	形状係 数SF2	OD	ペツ き汚れ
	カチオン系	AKD		メチル系	シリコン	シリコン	アクリル系	NC50	アクリル系	NS3800	T330H				
実施例-1	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	—	1.5	—	○	229	1.22	○
実施例-2	0.4	—	14	0.03	—	—	—	—	—	1.5	—	○	210	1.25	△
実施例-3	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	—	1.5	—	○	235	1.20	○
実施例-4	0.3	—	10	—	0.03	—	—	—	—	1.5	—	○	205	1.21	○
実施例-5	0.3	—	10	0.005	—	—	—	—	—	1.5	—	○	248	1.17	○
実施例-6	0.3	—	10	0.05	—	—	—	—	—	1.5	—	○	205	1.27	△
実施例-7	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	—	0.5	—	○	230	1.19	○
実施例-8	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	—	3.0	—	○	220	1.22	○
実施例-9	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	—	4.0	—	○	215	1.23	○
実施例-10	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	—	—	1.5	○	208	1.23	○
比較例-1	0.3	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	○	265	1.21	×
比較例-2	—	0.1	10	0.03	—	—	—	—	—	1.5	—	×	245	1.13	△
比較例-3	0.2	—	1	0.03	—	—	—	—	—	1.5	—	○	243	1.10	△
比較例-4	0.5	—	28	0.03	—	—	—	—	—	1.5	—	○	203	1.32	×
比較例-5	0.3	—	10	0.03	—	—	—	0.02	—	1.5	—	○	230	1.10	△
比較例-6	0.3	—	10	0.03	—	—	—	0.02	—	1.5	—	○	225	1.03	○
比較例-7	0.3	—	10	0.03	—	—	—	—	0.02	1.5	—	×	225	1.03	△

【0059】ここで、トナー定着性は、PPC複写機（5055、富士ゼロックス社製）を使用し、複写した光学濃度が約1.4の画像部に、市販の18mm幅粘着テープ（セロハンテープ、ニチバン社製）を貼付け、テープを剥した際にトナーが紙表面から剥がれるものを×、実用上問題の無いものを△、そして良好なものを○として評価した。

【0060】また、サイズ度は、JISP8122に準

じてステキヒト法で測定した。

【0061】インクジェット記録用紙としての性能を評価するために、インクジェットプリンター（BJ10V、キャノン社製）で印字を行い、ベタ印字部の光学濃度（以下、ODと略す。マクベス反射濃度計モデルRD918）、インクの滲みの評価として、画像解析装置（ルーゼックス5000、ニレコ社製）にて形状係数SF2を測定した。形状係数は、真円に近いものほど10

11

0に近くなる指標であり、実用上250以下であれば問題の無いレベルである。

【0062】更に、プリンターで印字終了後、直ぐに蛍光ペンで上書きし、滲むかどうかを評価した。殆ど滲まないものを○、実用上問題の無いものを△、インクが滲んで白紙部分が汚れてしまうものを×として評価した。

【0063】表1から判るように、カチオン性サイズ剤を内添し、ステキヒトサイズが2～15秒である原紙に、表面サイズ剤が0.005～0.05g/m<sup>2</sup>、水溶性高分子が0.5～3.0g/m<sup>2</sup>の範囲で原紙表面 10

12

に塗布することにより、インクジェット記録用紙或は電子写真用転写紙として十分な特性が得られた。

【0064】

【発明の効果】以上の実施例から、本発明のカチオン性サイズ剤を内添した原紙表面に、表面サイズ剤、及び水溶性高分子からなる表面サイズ液を塗布することにより得られた記録用紙は、電子写真用転写紙或はインクジェット記録用紙として、必要な性能を備えた記録用紙であることが明らかになった。